

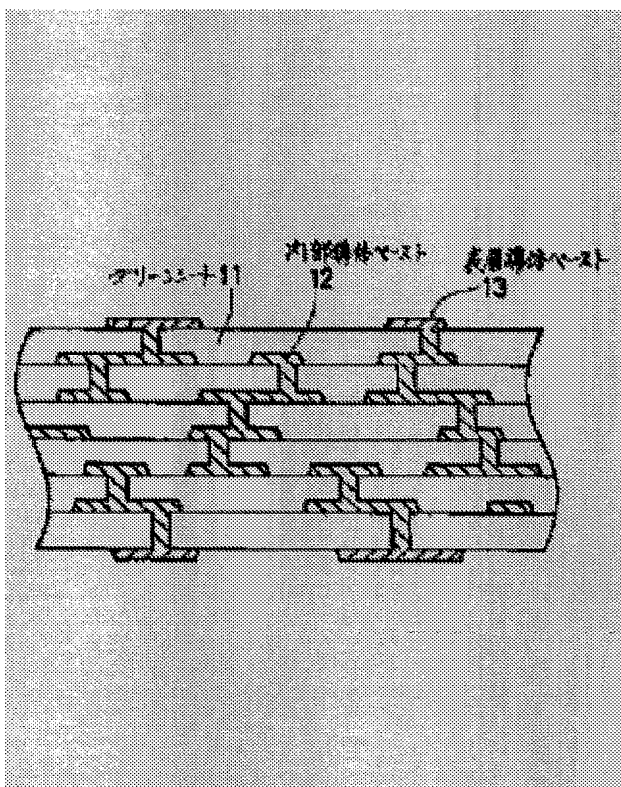
LOW TEMPERATURE BAKED CERAMICS MULTI-LAYER SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP6097659
Publication date: 1994-04-08
Inventor: NAKADA YOSHIKAZU
Applicant: SUMITOMO METAL IND
Classification:
- international: **H05K3/46; H05K3/46; (IPC1-7): H05K3/46**
- European:
Application number: JP19920246083 19920916
Priority number(s): JP19920246083 19920916

Report a data error here

Abstract of JP6097659

PURPOSE:To suppress the occurring of faults in shape such as deformation, cracking, etc., and disconnection by making an inner copper conductor contain ceramics particles whose melting point is equal to that of copper or above, glass particles whose softening point is equal to the melting point of copper or above, or the mixed particles of the ceramics particles and glass particles. **CONSTITUTION:**A paste whose main content is copper oxide is applied to a working agent green sheet by screen printing, for forming a wiring pattern. Then desired numbers of green sheets with a wiring pattern formed on them are piled up for forming a body. A green sheet laminated-body with a wiring pattern press-fixed on it consists of a green sheet 11, an inner conductor paste 12 and a surface layer conductor paste 13. Since a copper oxide is added with, as an anti-contraction agent, ceramics particles whose melting point is equal to or above that of copper, glass particles whose softening point is equal to or above the melting point of copper, or mixed particles, the generation of shape-defects such as deformation and cracking and disconnection are suppressed.



~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-97659

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月 8 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 5 K 3/46

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 6921-4E

N 6921-4E

S 6921-4E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平4-246083

(22)出願日

平成 4 年(1992) 9 月16日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

(72)発明者 中田 好和

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

住友金属工業株式会社内

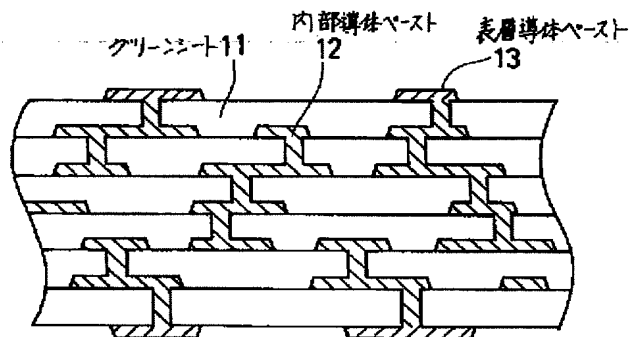
(74)代理人 弁理士 井内 龍二

(54)【発明の名称】 低温焼成セラミックス多層基板及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】内部銅導体に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子が存在する低温焼成セラミックス多層基板。

【効果】銅の有する導通抵抗が小さいという特性を十分に発現させることができ、また脱バインダ工程を完全に完了させることができ、さらに酸化銅に収縮抑制剤として銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子が添加されており、前記収縮抑制剤により酸化銅の銅への還元、さらに銅の焼結による収縮量を抑えて、該収縮量とセラミックス絶縁部の収縮量とを一致させることにより、基板に変形やクラック等の形状欠陥が発生すること及び断線の発生を押えることができ、小型の電子部品を高密度に実装することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部銅導体に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子が存在することを特徴とする低温焼成セラミックス多層基板。

【請求項2】 セラミックス原料に、有機バインダ及び可塑剤を混合してグリーンシートを作製する工程と、該グリーンシートに、酸化銅からなる主成分に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末との混合粉末を主成分とするペーストを所望の回路パターンに印刷する工程と、該回路パターンが印刷されたグリーンシートを積層してグリーンシート積層体を形成する工程と、該グリーンシート積層体中の有機バインダを分解・飛散させる脱バインダ工程と、該脱バインダ工程の後、銅の融点以下の温度の還元雰囲気中で前記酸化銅を還元すると同時にセラミックスを焼成する還元焼成工程とを含んでいることを特徴とする請求項1記載の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法。

【請求項3】 内部銅導体に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子及び銅の融点以下の軟化点を有するガラス粒子が存在することを特徴とする低温焼成セラミックス多層基板。

【請求項4】 セラミックス原料に、有機バインダ及び可塑剤を混合してグリーンシートを作製する工程と、該グリーンシートに、酸化銅からなる主成分に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末との混合粉末及び銅の融点以下の軟化点を有するガラス粉末を主成分とするペーストを所望の回路パターンで印刷する工程と、該回路パターンが印刷されたグリーンシートを積層してグリーンシート積層体を形成する工程と、該グリーンシート積層体中の有機バインダを分解・飛散させる脱バインダ工程と、該脱バインダ工程の後、銅の融点以下の温度の還元雰囲気中で前記酸化銅を還元すると同時にセラミックスを焼成する還元焼成工程とを含んでいることを特徴とする請求項3記載の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低温焼成セラミックス多層基板及びその製造方法、より詳細にはLSI、チップ部品などを実装し、かつそれらを相互配線するための導体材料としてCuを用いた低温焼成セラミックス多層基板及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、LSI、チップ部品などの実装基板としては、卓越した絶縁性、熱伝導性、安定性及び機械的強度を有するアルミナが広く使用されている。しかし、アルミナ基板は、誘電率が高く、また高温で焼成する必要があることから配線導体として導通抵抗の高いWやMoを使用しなければならず、またシリコンとの熱膨張率の整合性が悪い等の欠点があるため、LSIやICを搭載した場合、電気信号の処理速度の高速化、電気信号の高周波化または信頼性の向上を図ることが困難であった。近年、これらの問題を解決するためにAu、Ag、Ag-Pd、Cu等の導通抵抗の低い導体材料を使用し、これらの金属の融点以下の温度で焼成することができるセラミックス材料を絶縁体として用い、導体を同時焼成する低温焼成セラミックス多層基板が開発されている。

【0003】 しかしながら、これらの導体材料のうちAuなどの貴金属は酸化性雰囲気中で焼成できるので信頼性が高いものの資源的に乏しく、高価で価格変動も激しく、経済的に使用することが困難である。

【0004】 一方、Cuは酸化しないような非酸化性雰囲気中で焼成する必要があるものの、安価であるうえに低抵抗であり、かつ耐マイグレーション性に優れているので、内部導体層間の間隔を狭くすることができ、高密度化、高周波化に対応することができる実装基板用の有力な導体材料として注目されている。しかし、非酸化性雰囲気の焼成ではグリーンシートや導体ペースト中に含まれる有機バインダの分解・飛散が困難となる。その結果、有機バインダが炭化して基板内に残り、銅粉末やセラミックス粉末の焼結が阻害されてしまうため、導体の導通性、絶縁性及び耐電圧性などの基板特性を劣化させるという問題点を有していた。

【0005】 このような問題点を解決するために、水蒸気を含む窒素雰囲気中で脱バインダを行う方法（特開昭60-254697号公報及び特開平2-141458号公報）が提案されているが、この方法では脱バインダ工程に長時間の焼成を要するので経済的でないという問題点を有していた。

【0006】 また、空気雰囲気下で脱バインダ工程を行う方法（特開平2-155294号公報）も提案されているが、この方法では、脱バインダ工程後の焼成物中のカーボン残量を600から1500ppmもしくは600から3000ppmの範囲内に調整しなければならず、脱バインダ工程の条件設定がきわめて困難である。

さらに、銅導体をセラミックスと同時焼成した場合は、銅が少しでも酸化すれば膨張するのでセラミックス層にクラックが入りやすく、酸化性雰囲気中での脱バインダ処理は銅の非酸化状態を保つのがきわめて困難であるという問題点を有していた。

【0007】さらに、弱酸化性雰囲気での熱処理で脱バインダ処理を行なった後、還元雰囲気下で焼成する方法（特開平2-25094号公報）が提案されているが、この方法も樹脂バインダの酸化燃焼と銅の酸化防止とのバランスを保つための焼成雰囲気の調整はきわめて微妙であり、両者を同時に達成することは困難であるため生産性は低い。また積層体の積層枚数およびサイズ、さらに導体パターンが変われば樹脂バインダの酸化燃焼と銅の酸化防止とのバランスも変わるため焼成雰囲気も新たに調整しなければならないという問題点を有していた。

【0008】さらに、極微量の水蒸気及び酸素を含む窒素雰囲気下で焼成して銅導体の多層基板を得る方法（特開昭63-292692号公報）が提案されているが、この方法では焼成雰囲気の設定及び調整は容易ではなく連続生産は困難であるという問題点を有していた。また易分解性樹脂を使用する方法（特開平2-16795号公報）が提案されているが、この方法でも焼成雰囲気の調整は同様に容易でないという問題点を有していた。

【0009】上記のような問題点を解決するために、導体配線材料に酸化銅を用い、酸化雰囲気中での焼成で内部の有機成分を熱分解して飛散させ、その後に該酸化銅が金属銅に還元される雰囲気下で銅とセラミックスを焼結させて多層配線基板を得る方法（特開昭61-26293号公報）及び、導体配線材料に酸化銅を用い、空気中の熱処理による脱バインダ工程と、酸化第二銅を金属銅に還元する還元工程と、さらに銅と基板材料を焼結一体化する焼結工程とを行なうことにより、有機バインダの除去が完全に行える方法（特公平3-21109号公報）等が提案されている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開昭61-26293号公報及び特公平3-21109号公報における方法では、導体部と低温焼成セラミックス絶縁部との収縮量に差がありすぎるため、基板の変形あるいは導体配線の断線等の欠点がある。つまり、導体部の体積収縮量は酸化銅の銅への還元段階で約44%あり、さらに銅の焼結による収縮約25%が加わるのに対し、低温焼成セラミックス部の体積収縮量は焼結による収縮のみであり、一般に約44%であるため、両者の体積収縮の差が大きいことにより、基板の変形あるいは導体配線の断線が生じ易いという問題があった。

【0011】また酸化銅の還元工程において還元ガスが内部導体層の酸化銅を還元するために、低温焼成セラミックス層は還元ガスが浸透することができるよう未焼結ポーラスでなければならない。このことから、この段

階のセラミックス層は非常に脆い状態にあり、酸化銅の還元による体積収縮で生じる応力で基板にクラックや変形が発生することがあるという問題もあった。

【0012】このように酸化銅を導体原材料として使用して作製された基板には変形やクラック等の形状欠陥、または配線部の断線が生じることがあるので、小型の電子部品を高密度に実装することが出来ないという問題があった。

【0013】本発明は上記課題に鑑み発明されたものであって、銅の有する導通抵抗が小さいという特性を十分に発現させることができ、また脱バインダ工程を完全に完了させることができ、さらに導体部とセラミックス絶縁部との収縮量を合わせることで、基板に変形やクラック等の形状欠陥が発生すること及び断線の発生を抑えることができ、小型の電子部品を高密度に実装することができる低温焼成セラミックス多層基板及びその製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明者は低温焼成セラミックス多層基板及びその製造方法について研究を重ねた結果、導体材料として酸化銅粉末を用いることで空気中での脱バインダ工程を可能とし、脱バインダを完全に行なうことができ、さらに収縮抑制剤を前記酸化銅粉末に添加することで、後の還元・焼成工程における導体部とセラミックス絶縁部の収縮量を一致させセラミックス多層基板に変形やクラック等の形状欠陥が発生すること及び断線の発生を抑えることができることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0015】本発明の要旨とするところの本発明に係る低温焼成セラミックス多層基板は、内部銅導体に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子が存在することを特徴としている。

【0016】また、本発明に係る上記低温焼成セラミックス多層基板の製造方法は、セラミックス原料に、有機バインダ及び可塑剤を混合してグリーンシートを作製する工程と、該グリーンシートに、酸化銅からなる主成分に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末との混合粉末を主成分とするペーストを所望の回路パターンに印刷する工程と、該回路パターンが印刷されたグリーンシートを積層してグリーンシート積層体を形成する工程と、該グリーンシート積層体中の有機バインダを分解・飛散させる脱バインダ工程と、該脱バインダ工程の後、銅の融点以下の温度の還元雰囲気中で前記酸化銅を還元すると同時にセラミックスを焼成する還元焼成工程とを含んでいる

ことを特徴としている。

【0017】また、本発明に係る別の低温焼成セラミックス多層基板は、内部銅導体に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子及び銅の融点以下の軟化点を有するガラス粒子が存在することを特徴としている。

【0018】また、本発明に係る上記別の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法は、セラミックス原料に、有機バインダ及び可塑剤を混合してグリーンシートを作製する工程と、該グリーンシートに、酸化銅からなる主成分に銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末との混合粉末及び銅の融点以下の軟化点を有するガラス粉末を主成分とするペーストを所望の回路パターンで印刷する工程と、該回路パターンが印刷されたグリーンシートを積層してグリーンシート積層体を形成する工程と、該グリーンシート積層体中の有機バインダを分解・飛散させる脱バインダ工程と、該脱バインダ工程の後、銅の融点以下の温度の還元雰囲気中で前記酸化銅を還元すると同時にセラミックスを焼成する還元焼成工程とを含んでいることを特徴としている。

【0019】上記方法に使用する酸化銅としては酸化第一銅もしくは酸化第二銅のどちらでもよく、粒径はペースト化が可能な $0.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 程度が望ましい。粒径が $0.5\mu\text{m}$ 未満では、粉末がかさ高くなるため、ペースト中の粉末含量が低くなり、良好な導体を形成することが困難となり、また還元銅の焼結による体積収縮率がきわめて大きく、基板の変形がおり易くなるため好ましくない。また粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、印刷性が低下するので好ましくない。

【0020】また、本発明においては銅導体の収縮を収縮抑制剤の作用を利用して抑えているので、多孔質状に焼結した銅導体が形成されるが、粒界が $5\mu\text{m}$ 以上の酸化銅粉末を用いれば、銅導体の導電ネット網のネック径が約 $3\mu\text{m}$ 以上になり、良好な導電性が得られる。粒径が小さい酸化銅粉末を用いた場合、銅導体の導電ネット網のネック径も小さくなり、導電性が低下する。

【0021】上記収縮抑制剤としては銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粉末が用いられており、前記銅の融点以上の融点を有するセラミックス粉末としては、空気中での脱バインダ工程及び還元雰囲気下での還元・焼成工程においても化学的に安定であることが必要であることから、アルミナ、ジルコニア、マグネシアまたはシリカ等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、もしくはこれらの混合物が使用可能であるが、コ

ストの点からアルミナが好ましい。また銅の融点以上の軟化点を有するガラスとしては、脱バインダ工程及び還元雰囲気化での還元・焼成工程において化学的に安定である必要があり、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ 系ガラスが使用できる。収縮抑制剤の粒径の上限はペーストにして印刷可能な $10\mu\text{m}$ 以下であればよく、前記粒径の下限の制限は特になく。収縮抑制剤による収縮抑制効果は、粒径が小さいほど均一に分散するために大きく、収縮抑制剤の最適な粒径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。収縮抑制剤の添加量は酸化銅100重量部に対して10重量部未満である。収縮抑制剤の添加量が酸化銅100重量部に対して、10重量部以上であると、焼成後の銅導体配線の導電性が低下するので好ましくない。なお、粒径の小さい収縮抑制剤ほど収縮抑制効果が高いため、添加量を低減させることができる。また、好ましい収縮抑制剤の粒径と添加量の組み合わせは、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の収縮抑制剤の場合、酸化銅100重量部に対し、9重量部以下である。

【0022】また銅導体とセラミックス絶縁層との接着性向上のために酸化銅ペーストに銅の融点以下の軟化点を有するガラス粉末を添加しても良い。これら接着剤は焼成時に反応して、銅導体部とセラミックス絶縁層とを接着させる。前記ガラス粉末としては公知のものが使用可能であり、鉛ホウケイ酸系ガラスが上記軟化点の条件を満足するので好ましい。前記ガラス粉末の添加量は酸化銅100重量部に対し、5重量部未満が望ましい。5重量部以上になると銅の導通抵抗が大きくなるので好ましくない。

【0023】酸化銅のペースト化には、溶剤及び可塑剤に樹脂を溶解させたビヒクル中に酸化銅粉末と収縮抑制剤または酸化銅粉末、収縮抑制剤及び銅の軟化点以下のガラス粉末を3本ロールミルにより混練すればよい。樹脂としてはエチルセルロースもしくはアクリル樹脂、溶剤としてはテルピネオール、可塑剤としてはジブチルフタレートが使用可能である。

【0024】本発明に使用可能な低温焼成セラミックスは銅の融点以下で焼成できる必要があり、ガラスと無機フィラーとを混合したガラス複合セラミックス、結晶化ガラス系セラミックス、非ガラス系セラミックス等が挙げられる。例えばホウケイ酸系ガラスにアルミナ、ムライト、フォステライト等の無機フィラーを複合化したセラミックスが望ましい。

【0025】該セラミックス原料のスラリー化は、セラミックス原料を溶剤中で湿式微粉碎混合したのち、有機バインダ、分散剤、可塑剤等を適宜配合した後、混合することにより行う。

【0026】溶剤としてはアルコール、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、トリクロロエチレンまたはこれらの混合物などの有機溶剤や水などが使用可能である。有機バインダとしてはメタクリル酸エステル重合

体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体等の易熱分解性の有機バインダが使用可能である。しかし、有機バインダとして広く使用されているポリビニルブチラール、酢酸ビニルなどは脱バインダに高温を要するので好ましくない。分散剤としてはオクタデシルアミン、グリセリルモノオレート、ソルビタンモノオレートなどが用いられる。可塑剤としてはジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが使用可能である。

【0027】上記方法により得られたスラリーからドクターブレード法などの公知の方法によって均一な厚みのグリーンシートを形成し、ハンドリング可能な状態まで乾燥させる。このグリーンシートをカッターあるいは打ち抜き型によって所望の形状に加工し、必要に応じてさらに打ち抜き型等により所望の位置にスルーホールを形成する。その後、加工されたグリーンシート上に前記酸化銅ペーストをスクリーン印刷して配線パターンを形成し、前記配線パターン形成済みのグリーンシートを所定枚数重ね、プレスして積層体を作成する。

【0028】該積層体の熱処理は空気中における脱バインダ工程と還元雰囲気下における還元焼成工程の2工程あるが、いずれも連続生産性の高いベルト炉で行なうことができる。

【0029】積層済グリーンシートの脱バインダ工程は空気中において550℃から低温焼成セラミックスの焼結開始温度以下に加熱することが望ましい。加熱温度が550℃未満では脱バインダが不十分となり、逆に前記焼結開始温度を超えると前記低温焼成セラミックスが焼結収縮を開始して緻密化し、後の還元ガスによる内部酸化銅の還元が困難となり、また空気中においては銅の融点以下の温度では酸化銅の焼結収縮はほとんどないため、前記低温焼成セラミックスのみが焼結収縮し、多層体が変形するので好ましくない。

【0030】脱バインダ工程後の還元焼成工程は3%以下の水素を含む窒素ガス雰囲気中で800℃～1050℃に加熱することで行なうことが望ましい。水素濃度が3%を超えると爆発の危険があり安全上問題がある。また温度800℃未満の還元ではセラミックスが焼結しない場合があり、1050℃を超えると銅が熔融流動化し、配線パターンが崩れてしまうので好ましくない。また、還元工程を400℃程度で処理した後、中性雰囲気下で焼成工程を行なっても構わない。

【0031】

【作用】請求項1記載の低温焼成セラミックス多層基板にあつては、導体材料の出発材料として酸化銅を用いることで脱バインダ工程を空気中に行うことが可能となり、樹脂バインダを完全に除去できるので良好な導体特性および基板特性が得られる。また、前記酸化銅に収縮

抑制剤として銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子が添加されており、前記収縮抑制剤により酸化銅から銅への還元による収縮量、及び銅の焼結による収縮量を抑えて、該収縮量とセラミックス絶縁部の収縮量とを一致させることにより、基板に変形やクラック等の形状欠陥が発生すること及び断線の発生を抑えることが可能となり、小型の電子部品を高密度に実装することが可能となる。

【0032】また前記収縮抑制剤を前記銅の融点以上を有するものとしたのは、もし銅の融点未満のものにすれば、低温焼成セラミックスの焼成時の焼成温度が銅の融点以下の温度であるので、前記低温焼成セラミックスを焼成する際に、前記収縮抑制剤としてのセラミックス粉末またはガラス粉末がそれぞれ、熔融、軟化して流動化し、酸化銅の還元による収縮及び還元銅の焼結による収縮と同時に流動することとなり、導体部の収縮を抑制することができないためである。

【0033】請求項2記載の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法によれば、請求項1記載の低温焼成セラミックス多層基板を確実にかつ容易に得ることが可能である。

【0034】請求項3記載の低温焼成セラミックス多層基板にあつては、請求項1記載の銅導体に、さらに銅の融点以下の軟化点を有するガラス粒子が存在するので、請求項1記載のものと同様の作用を有しており、さらに前記ガラス粒子が焼成時に反応して、銅導体部とセラミックス絶縁層との接着性を向上させることが可能となる。

【0035】請求項4記載の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法によれば、請求項3記載の低温焼成セラミックス多層基板を確実にかつ容易に得ることが可能である。

【0036】

【実施例及び比較例】以下、本発明に係る低温焼成セラミックス多層基板及びその製造方法の実施例及び比較例を説明する。まず、アルミナ粉末とホウケイ酸系ガラス粉末をそれぞれ50重量%調合し、粉碎混合してセラミックス原料とする。このセラミックス原料69%とメタクリル酸エステル樹脂9%、DOP3%、トルエン9%、イソプロピルアルコール10%にオクタデシルアミン系分散剤を極微量加え、ボールミルで混合してセラミックススラリーを作った。このスラリーを真空脱泡機で脱泡した後、ドクターブレード法により、前記セラミックススラリーから厚み250 $\mu$ mのグリーンシートを製作した。このグリーンシートを所定の大きさに切断した後、必要な箇所に直径200 $\mu$ mのスルーホールを形成した。

【0037】次に、表1に示す酸化銅粉末及び表2に示す収縮抑制剤としてのアルミナ粉末（融点2055℃）及び、 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系ガラス（軟化点1300℃、粒径3 $\mu\text{m}$ ）及び接着用のガラス粉末としてホウケイ酸ガラス（軟化点500℃、粒径5 $\mu\text{m}$ ）を表3に示す組成で配合し、混合した。

【0038】

【表1】

| 酸化銅粉末 | 粒径（ $\mu\text{m}$ ） |
|-------|---------------------|
| A     | 5                   |
| B     | 3                   |
| C     | 1                   |
| D     | 0.5                 |

【0039】

【表2】

| アルミナ粉末 | 粒径（ $\mu\text{m}$ ） |
|--------|---------------------|
| A      | 0.06                |
| B      | 0.5                 |
| C      | 1                   |

【0040】

【表3の1】

|    | ペースト組成物 (重量部) |    |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       |   |  |      |     | 基板の変形<br>( $\mu\text{m}$ ) | シート抵抗<br>( $\text{m}\Omega/\square$ ) |
|----|---------------|----|---|---|----------------------------------------------------|---|---|---|-------------------------------------------------------|---|--|------|-----|----------------------------|---------------------------------------|
|    | 酸 化 銅         |    |   |   | 収縮抑制剤                                              |   |   |   | 接着用<br>ガラス粉末<br>$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系 |   |  |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       |   |  |      |     |                            |                                       |
|    | アルミナ          |    |   |   | ガラス<br>$\text{SiO}_2\text{-CaO}$<br>$\text{MgO}$ 系 |   |   |   |                                                       |   |  |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       |   |  |      |     |                            |                                       |
| A  | B             | C  | D | A | B                                                  | C | A | B | C                                                     |   |  |      |     |                            |                                       |
| 1  | 98            |    |   |   | 2                                                  |   |   |   |                                                       |   |  | 2    | 2.2 |                            |                                       |
| 2  | 96            |    |   |   | 4                                                  |   |   |   |                                                       |   |  | 1    | 2.3 |                            |                                       |
| 3  | 94            |    |   |   | 6                                                  |   |   |   |                                                       |   |  | <0.5 | 2.3 |                            |                                       |
| 4  | 98            |    |   |   |                                                    |   |   | 2 |                                                       |   |  | 3    | 2.0 |                            |                                       |
| 5  | 96            |    |   |   |                                                    |   |   | 4 |                                                       |   |  | 2    | 2.0 |                            |                                       |
| 6  | 94            |    |   |   |                                                    |   |   | 6 |                                                       |   |  | 1    | 2.1 |                            |                                       |
| 7  | 92            |    |   |   |                                                    |   |   | 8 |                                                       |   |  | <0.5 | 2.2 |                            |                                       |
| 8  | 98            |    |   |   |                                                    |   |   |   | 2                                                     |   |  | 4    | 2.0 |                            |                                       |
| 9  | 96            |    |   |   |                                                    |   |   |   | 4                                                     |   |  | 3    | 2.0 |                            |                                       |
| 10 | 94            |    |   |   |                                                    |   |   |   | 6                                                     |   |  | 2    | 2.0 |                            |                                       |
| 11 | 92            |    |   |   |                                                    |   |   |   | 8                                                     |   |  | 1    | 2.1 |                            |                                       |
| 12 |               | 98 |   |   |                                                    |   |   | 2 |                                                       |   |  | 2    | 2.3 |                            |                                       |
| 13 |               | 96 |   |   |                                                    |   |   | 4 |                                                       |   |  | 2    | 2.3 |                            |                                       |
| 14 |               | 94 |   |   |                                                    |   |   | 6 |                                                       |   |  | 1    | 2.4 |                            |                                       |
| 15 |               | 92 |   |   |                                                    |   |   | 8 |                                                       |   |  | <0.5 | 2.5 |                            |                                       |
| 16 |               | 98 |   |   |                                                    |   |   |   | 2                                                     |   |  | 3    | 2.2 |                            |                                       |
| 17 |               | 96 |   |   |                                                    |   |   |   | 4                                                     |   |  | 3    | 2.2 |                            |                                       |
| 18 |               | 94 |   |   |                                                    |   |   |   | 6                                                     |   |  | 2    | 2.3 |                            |                                       |
| 19 |               | 92 |   |   |                                                    |   |   |   | 8                                                     |   |  | 1    | 2.4 |                            |                                       |
| 20 |               | 98 |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       | 2 |  | 4    | 2.2 |                            |                                       |
| 21 |               | 96 |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       | 4 |  | 4    | 2.2 |                            |                                       |
| 22 |               | 94 |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       | 6 |  | 3    | 2.2 |                            |                                       |
| 23 |               | 92 |   |   |                                                    |   |   |   |                                                       | 8 |  | 2    | 2.3 |                            |                                       |

実 施 例

【0041】

【表3の2】



|    | ペースト組成物 (重量部) |       |    |   |                                           |   |   |                                                      |   |   |   |  |      | 基板の変形<br>( $\mu\text{m}$ ) | シート抵抗<br>( $\text{m}\Omega/\square$ ) |
|----|---------------|-------|----|---|-------------------------------------------|---|---|------------------------------------------------------|---|---|---|--|------|----------------------------|---------------------------------------|
|    | 酸化銅           | 収縮抑制剤 |    |   |                                           |   |   | 接着用<br>ガラス粉末系<br>$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ |   |   |   |  |      |                            |                                       |
|    |               | アルミナ  |    |   | ガラス<br>$\text{SiO}_2\text{-CaO}$<br>MgO 系 |   |   |                                                      |   |   |   |  |      |                            |                                       |
|    |               | A     | B  | C |                                           | D | A |                                                      | B | C |   |  |      |                            |                                       |
| 24 |               |       | 98 |   | 2                                         |   |   |                                                      |   |   |   |  | 4    | 2.3                        |                                       |
| 25 |               |       | 96 |   | 4                                         |   |   |                                                      |   |   |   |  | 4    | 2.3                        |                                       |
| 26 |               |       | 94 |   | 6                                         |   |   |                                                      |   |   |   |  | 3    | 2.4                        |                                       |
| 27 |               |       | 92 |   | 8                                         |   |   |                                                      |   |   |   |  | 2    | 2.5                        |                                       |
| 28 |               |       | 98 |   |                                           |   | 2 |                                                      |   |   |   |  | 3    | 2.2                        |                                       |
| 29 |               |       | 96 |   |                                           |   | 4 |                                                      |   |   |   |  | 3    | 2.2                        |                                       |
| 30 |               |       | 94 |   |                                           |   | 6 |                                                      |   |   |   |  | 2    | 2.3                        |                                       |
| 31 |               |       | 92 |   |                                           |   | 8 |                                                      |   |   |   |  | 1    | 2.4                        |                                       |
| 32 |               |       | 98 |   |                                           |   |   | 2                                                    |   |   |   |  | 2    | 2.2                        |                                       |
| 33 |               |       | 96 |   |                                           |   |   | 4                                                    |   |   |   |  | 2    | 2.2                        |                                       |
| 34 |               |       | 94 |   |                                           |   |   | 6                                                    |   |   |   |  | 1    | 2.2                        |                                       |
| 35 |               |       | 92 |   |                                           |   |   | 8                                                    |   |   |   |  | <0.5 | 2.3                        |                                       |
| 36 | 95            |       |    |   | 2                                         |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | 1    | 2.5                        |                                       |
| 37 | 93            |       |    |   | 4                                         |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | <0.5 | 2.6                        |                                       |
| 38 | 91            |       |    |   | 6                                         |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | <0.5 | 2.7                        |                                       |
| 39 | 95            |       |    |   |                                           |   | 2 |                                                      |   |   | 3 |  | 2    | 2.3                        |                                       |
| 40 | 93            |       |    |   |                                           |   | 4 |                                                      |   |   | 3 |  | 1    | 2.4                        |                                       |
| 41 | 91            |       |    |   |                                           |   | 6 |                                                      |   |   | 3 |  | <0.5 | 2.5                        |                                       |
| 42 | 89            |       |    |   |                                           |   | 8 |                                                      |   |   | 3 |  | <0.5 | 2.6                        |                                       |
| 43 | 95            |       |    |   |                                           |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | 3    | 2.3                        |                                       |
| 44 | 93            |       |    |   |                                           |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | 2    | 2.4                        |                                       |
| 45 | 91            |       |    |   |                                           |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | 1    | 2.5                        |                                       |
| 46 | 89            |       |    |   |                                           |   |   |                                                      |   |   | 3 |  | <0.5 | 2.6                        |                                       |

実 施 例

実 施 例

【0042】

【表3の3】

|    | ペースト組成物 (重量部) |    |    |   |       |   |   |   |  |                                                       |      |      |     | 基板の変形<br>( $\mu\text{m}$ ) | シート抵抗<br>( $\text{m}\Omega/\square$ ) |
|----|---------------|----|----|---|-------|---|---|---|--|-------------------------------------------------------|------|------|-----|----------------------------|---------------------------------------|
|    | 酸 化 銅         |    |    |   | 収縮抑制剤 |   |   |   |  | 接着用<br>ガラス粉末<br>$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系 |      |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |    |   |       |   |   |   |  |                                                       |      |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |    |   |       |   |   |   |  |                                                       |      |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |    |   |       |   |   |   |  |                                                       | アルミナ |      |     |                            |                                       |
| A  | B             | C  | D  | A | B     | C |   |   |  |                                                       |      |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |    |   |       |   |   |   |  |                                                       |      |      |     |                            |                                       |
|    |               |    |    |   |       |   |   |   |  |                                                       |      |      |     |                            |                                       |
| 47 |               | 95 |    |   |       | 2 |   |   |  |                                                       | 3    | 1    | 2.7 |                            |                                       |
| 48 |               | 93 |    |   |       | 4 |   |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.7 |                            |                                       |
| 49 |               | 91 |    |   |       | 6 |   |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.8 |                            |                                       |
| 50 |               | 89 |    |   |       | 8 |   |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.9 |                            |                                       |
| 51 |               | 95 |    |   |       |   | 2 |   |  |                                                       | 3    | 2    | 2.4 |                            |                                       |
| 52 |               | 93 |    |   |       |   | 4 |   |  |                                                       | 3    | 1    | 2.4 |                            |                                       |
| 53 |               | 91 |    |   |       |   | 6 |   |  |                                                       | 3    | 1    | 2.5 |                            |                                       |
| 54 |               | 89 |    |   |       |   | 8 |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.6 |                            |                                       |
| 55 |               | 95 |    |   |       |   |   | 2 |  |                                                       | 3    | 2    | 2.4 |                            |                                       |
| 56 |               | 93 |    |   |       |   |   | 4 |  |                                                       | 3    | 2    | 2.4 |                            |                                       |
| 57 |               | 91 |    |   |       |   |   | 6 |  |                                                       | 3    | 1    | 2.5 |                            |                                       |
| 58 |               | 89 |    |   |       |   |   | 8 |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.6 |                            |                                       |
| 59 |               |    | 95 |   |       | 2 |   |   |  |                                                       | 3    | 2    | 2.7 |                            |                                       |
| 60 |               |    | 93 |   |       | 4 |   |   |  |                                                       | 3    | 1    | 2.7 |                            |                                       |
| 61 |               |    | 91 |   |       | 6 |   |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.8 |                            |                                       |
| 62 |               |    | 89 |   |       | 8 |   |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.8 |                            |                                       |
| 63 |               |    | 95 |   |       |   | 2 |   |  |                                                       | 3    | 2    | 2.4 |                            |                                       |
| 64 |               |    | 93 |   |       |   | 4 |   |  |                                                       | 3    | 2    | 2.4 |                            |                                       |
| 65 |               |    | 91 |   |       |   | 6 |   |  |                                                       | 3    | 1    | 2.5 |                            |                                       |
| 66 |               |    | 89 |   |       |   | 8 |   |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.5 |                            |                                       |
| 67 |               |    | 95 |   |       |   |   | 2 |  |                                                       | 3    | 1    | 2.4 |                            |                                       |
| 68 |               |    | 93 |   |       |   |   | 4 |  |                                                       | 3    | 1    | 2.4 |                            |                                       |
| 69 |               |    | 91 |   |       |   |   | 6 |  |                                                       | 3    | <0.5 | 2.4 |                            |                                       |

実 施 例

【0043】

【表3の4】

|       | ペースト組成物（重量部） |     |    |     |                                                    |   |       |   |   |   |                                                     |     | 基板の変形<br>( $\mu\text{m}$ ) | シート抵抗<br>( $\text{m}\Omega/\square$ ) |
|-------|--------------|-----|----|-----|----------------------------------------------------|---|-------|---|---|---|-----------------------------------------------------|-----|----------------------------|---------------------------------------|
|       | 酸 化 銅        |     |    |     |                                                    |   | 収縮抑制剤 |   |   |   | 接着用<br>ガラス粉末<br>$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ |     |                            |                                       |
|       |              |     |    |     |                                                    |   |       |   |   |   |                                                     |     |                            |                                       |
|       | アルミナ         |     |    |     | ガラス<br>$\text{SiO}_2\text{-CaO}$<br>$\text{MgO}$ 系 |   |       |   |   |   |                                                     |     |                            |                                       |
|       | A            | B   | C  | D   |                                                    | A | B     | C |   |   |                                                     |     |                            |                                       |
| 実 施 例 | 70           |     |    | 89  |                                                    |   |       | 8 |   | 3 | <0.5                                                | 2.5 |                            |                                       |
|       | 71           | 92  |    |     |                                                    |   |       |   | 8 |   | 3                                                   | 2.2 |                            |                                       |
|       | 72           |     | 92 |     |                                                    |   |       |   | 8 |   | 4                                                   | 2.1 |                            |                                       |
|       | 73           | 96  |    |     |                                                    | 2 |       |   | 2 |   | 2                                                   | 2.3 |                            |                                       |
|       | 74           | 94  |    |     |                                                    |   | 4     |   | 2 |   | 2                                                   | 2.2 |                            |                                       |
|       | 75           | 93  |    |     |                                                    | 2 |       |   | 2 | 3 | <0.5                                                | 2.5 |                            |                                       |
|       | 76           |     | 93 |     |                                                    |   |       |   | 2 | 3 | <0.5                                                | 2.4 |                            |                                       |
|       | 77           |     |    |     |                                                    |   |       |   | 2 | 3 | <0.5                                                | 2.3 |                            |                                       |
| 比 較 例 | 1            | 100 |    |     |                                                    |   |       |   |   |   | 19                                                  | 1.8 |                            |                                       |
|       | 2            |     |    | 100 |                                                    |   |       |   |   |   | 25                                                  | 断線  |                            |                                       |
|       | 3            | 97  |    |     |                                                    |   |       |   |   | 3 | 15                                                  | 断線  |                            |                                       |
|       | 4            |     |    |     | 97                                                 |   |       |   |   | 3 | 18                                                  | 1.9 |                            |                                       |
|       | 5            | 95  |    |     |                                                    |   |       |   |   | 5 | 13                                                  | 2.3 |                            |                                       |
|       | 6            |     |    |     | 95                                                 |   |       |   |   | 5 | 16                                                  | 2.1 |                            |                                       |

【0044】次に、前記混合物をエチルセルロール5%、テルピネオール55%、ジブチルフタレート40%とからなるビヒクルに分散させ、3本ロールミルで混練してペースト化した。この酸化銅を主成分とするペーストを前記加工剤グリーンシート上にスクリーン印刷により塗布して配線パターンを形成した。また、前記グリーンシートへの酸化銅ペーストの印刷面積率はシートの約60%に設定した。

【0045】なお、この印刷工程において、前記スルーホールにも酸化銅ペーストが充てんされる。その

後、配線パターン形成済みグリーンシートを所望枚重ね合わせて圧力30MPa、温度100℃で積層一体化させた。図1は配線パターン圧着後のグリーンシート積層体を示しており、11はグリーンシート、12は内部導体ペースト、13は表層導体ペーストをそれぞれ表わしている。

【0046】次に、この未焼結グリーンシートの積層体のバインダ除去を行う。空気中でピーク温度600℃、ピーク保持時間90分を含む3時間の加熱プロファイルで加熱した。

【0047】次に積層体中の酸化銅の金属銅への還元と該還元銅とセラミックスとの一体化焼成を含む熱処理を行う。前記脱バインダ済のグリーンシート積層体を1～4%水素と窒素との混合ガス中でピーク温度900℃、ピーク温度保持時間30分を含む1.5時間の加熱プロファイルで焼成を行ない、内部銅導体を有する低温焼成セラミックス基板を作製した。

【0048】なお、最上層の銅導体回路はこの焼成済基板上に銅導体ペーストを所定パターンに印刷し、窒素雰囲気下でピーク温度900℃、ピーク温度保持時間10分を含む60分間の加熱プロファイルで焼き付けて、最終的な回路基板を得た。

【0049】次に前記低温焼成セラミックス多層基板を用いて以下の実験を行ない、その結果を併せて表3に示した。

【0050】表面荒さ計にて測定した基板の表裏の各2つずつの対角線方向の凹凸の最高値と最低値（すなわち最も高い山と最も低い谷）の差の平均値を基板の変形量として表わしている。さらに、同表には内部銅配線の導通抵抗をシート抵抗値で表わした。

【0051】実施例No. 1～35は酸化銅に収縮抑制剤としてアルミナ粒子を、実施例No. 71、72は酸化銅に収縮抑制剤として $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ 系ガラス粉末を、実施例73、74は酸化銅に収縮抑制剤として前記アルミナ粉末及び前記ガラス粉末の混合粉末をそれぞれ添加した導体ペーストを用いたものであり、基板の変形は4 $\mu\text{m}$ 以下と非常に小さく、またシート抵抗値も優れている。

【0052】さらに、実施例No. 36～70は酸化銅に収縮抑制剤としてアルミナ粒子及び接着用の $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを、No. 76、77は酸化銅に収縮抑制剤として $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ 系ガラス粉末及び接着用の $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを、No. 75は酸化銅に収縮抑制剤として前記アルミナ粉末及び前記ガラス粉末及び接着用の前記ガラス粒子をそれぞれ添加した導体ペーストを用いたものであり、シート抵抗の値も優れており、また、基板の変形は実施例No. 1～35、71及び72に比べ、さらに小さくなっているといえる。

【0053】また比較例1～2は酸化銅ペーストに収縮抑制剤及び接着用ガラス粒子を含んでおらず、基板の変形は実施例のものに比べると非常に大きく、またシート抵抗も劣っている。さらに、比較例3～6酸化銅ペーストに接着用ガラス粒子を含んでいるので、基板の変形は比較例1～2と比べ小さくなっているが、実施例のものに比べると非常に大きいことがわかる。さらに比較例2、3のものは断線していた。

【0054】また、すべての実施例1～77は脱バインダ工程後の多層体の炭素量は50ppm以下と十分に低く、銅及び低温焼成セラミックスの焼結性や基板特性に

悪影響を及ぼさない量である。

【0055】上記したように、実施例1～35、71～74のものは銅の有する導通抵抗が小さいという特性を十分に発現させることができ、また脱バインダ工程を完全に完了させることができ、さらに前記酸化銅に収縮抑制剤として銅の融点以上の融点を有するセラミックスとしてアルミナもしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラスとして $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ 系ガラスもしくは前記アルミナと $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ 系ガラスの混合粉末が添加され、ペースト化されており、前記収縮抑制剤により酸化銅の銅への還元及び銅の焼結による収縮量を抑えて、該収縮量とセラミックス絶縁部の収縮量とを一致させることにより、基板に変形やクラック等の形状欠陥が発生すること及び断線の発生を抑えることができ、小型の電子部品を高密度に実装することができる。

【0056】また、実施例36～70、75～77のものは前記ペーストに接着用の銅の融点以下の軟化点を有するガラス粉末としてホウケイ酸ガラスが添加されており、前記ガラス粒子が焼成時に反応して、銅導体部とセラミックス絶縁層との接着性を向上させることができ、基板の変形などを抑える効果をさらに高くすることができる。

【0057】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明に係る請求項1記載の低温焼成セラミックス多層基板にあつては、導体材料の出発材料として酸化銅を用いることで脱バインダ工程を空気中で行うことが可能となり、樹脂バインダを完全に除去できるので良好な導体特性および基板特性を得ることができる。また、前記酸化銅に収縮抑制剤として銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子、もしくは銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子、もしくは銅の融点以上の融点を有するセラミックス粒子と銅の融点以上の軟化点を有するガラス粒子との混合粒子が添加されており、前記収縮抑制剤により酸化銅の銅への還元及び銅の焼結による収縮量を抑えて、該収縮量とセラミックス絶縁部の収縮量とを一致させることにより、基板に変形やクラック等の形状欠陥が発生すること及び断線の発生を抑えることができ、小型の電子部品を高密度に実装することができる。

【0058】請求項2記載の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法によれば、請求項1記載の低温焼成セラミックス多層基板を確実にかつ容易に得ることができる。

【0059】請求項3記載の低温焼成セラミックス多層基板にあつては、請求項1記載の銅導体に、さらに銅の融点以下の軟化点を有するガラス粒子が存在するので、上記請求項1記載のものと同様の効果を有しており、さらに前記ガラス粒子が焼成時に反応して、銅導体部とセラミックス絶縁層との接着性を向上させることができ

る。

【0060】請求項4記載の低温焼成セラミックス多層基板の製造方法によれば、請求項3記載の低温焼成セラミックス多層基板を確実にかつ容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】低温焼成セラミックス多層基板の中間工程品の一例を示す断面図である。

【符合の説明】

- 11 グリーンシート
- 12 内部導体ペースト
- 13 表層導体ペースト

【図1】

